

SÉRIE A, N° 701

N° D'ORDRE : 726

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ (MENTION SCIENCES)

PAR

FRANÇOIS-ANDRÉ JOSIEN

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DU MONOCARBURE DE
TUNGSTÈNE : NOUVELLE MÉTHODE DE PRÉPARATION ET
CARACTÈRE RÉDUCTEUR.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 17 novembre 1955 devant la Commission d'Examen :

MM. P. JOB,

Président.

A. CHRÉTIEN,

J. BÉNARD.

} *Examineurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—
1956

SÉRIE A, N° 701

N° D'ORDRE : 726

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ (MENTION SCIENCES)

PAR

FRANÇOIS-ANDRÉ JOSIEN

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DU MONOCARBURE DE
TUNGSTÈNE : NOUVELLE MÉTHODE DE PRÉPARATION ET
CARACTÈRE RÉDUCTEUR.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 17 novembre 1955 devant la Commission d'Examen :

MM. P. JOB,	{	<i>Président.</i>
A. CHRÉTIEN,		<i>Examineurs.</i>
J. BÉNARD.		

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—
1956

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... M. J. PÉRÈS.

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	JANET.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	PETIT.....	T	Biologie maritime.
R. LÉVY.....	T	Physiologie comparée.	QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
FOCH.....	T	Mécanique physique et Exper.	GALLIEN.....	T	Embryologie.
PAUTHENIER.....	T	Électrotechnique générale.	EICHHORN.....	T	Biologie Végétale (P.C.B.).
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	DE CUGNAC.....	T	Biologie végétale (P.C.B.).
JOB.....	T	Chimie générale.	M ^{lle} CAUCHOIS....	T	Chimie-Physique.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	THELLIER.....	T	Physique du globe.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	AUDUBERT.....	T	Électrochimie.
PÉRÈS.....	T	Mécanique des fluides et applications.	L'HÉRITIER.....	T	Génétique.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	GRIVET.....	T	Radioélectricité.
M. CURIE.....	T	Physique (P.C.B.).	PONCIN.....	T	Mécanique des fluides.
BARRABE.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	THIRY.....	T	Mécanique appliquée.
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	DUBREIL.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
J. BOURCART.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	QUELET.....	T	Chimie organique.
M ^{me} JOLIOT-CURIE..	T	Physique nucléaire et Radioactivité.	CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	CHAMPETIER.....	T	Chimie macromoléculaire.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.	CUVILLIER.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.	JUNG.....	T	Pétrographie.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	TRILLAT.....	T	Chimie physique.
BOULIGAND.....	T	Application de l'Analyse à la Géométrie.	WIEMANN.....	T	Chimie (M.F.C.).
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et Physique céleste.
WYART.....	T	Minéralogie.	VASSY.....		Physique de l'atmosphère.
TEISSIER.....	T	Zoologie.	DESTOUCHES.....		Théories physiques.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	M. PRUVOST.....	T	Géologie.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et Relativité.	AMIEL.....	T	Chimie (P.C.B.).
MONNIER.....	T	Physiologie des fonctions.	HOCART.....	T	Minéralogie.
PIVETEAU.....	T	Géologie.	J.-P. MATHIEU....	T	Physique (P.C.B.).
ROCARD.....	T	Physique (E.N.S.).	COUTEAUX.....	T	Biologie animale (P.C.B.).
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E.N.S.).	MAY.....		Biologie animale (P.C.B.).
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	CHOQUET.....	T	Calcul différentiel et intégral.
FAVARD.....	T	Mécanique générale.	FELDMANN.....		Biologie (P.C.B.).
COULOMB.....	T	Physique du globe.	GUINIER.....	T	Physique (P.C.B.).
M ^{lle} COUSIN.....	T	Biologie animale (P.C.B.).	JOST.....	T	Biologie (P.C.B.).
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.	FORTET.....	T	Calcul des probabilités.
P. DRACH.....	T	Zoologie.	SCHWARTZ.....	T	Méth. Mathématique de la physique.
KASTLER.....	T	Physique.	CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.	MALAVARD.....	T	Aviation.
WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.	BRELOT.....	T	Calcul différentiel.
RIVIÈRE.....	T	Géologie (S.P.C.N.).	NORMANT.....	T	Chimie (P.C.B.).
GAUTHERET.....	T	Biologie végétale (P.C.B.).	BÉNARD.....		Chimie (P.C.B.).
LUCAS.....	T	Physique.	BUVAT.....		Botanique (E.N.S.).
A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.	DUGUÉ.....	T	Statistiques mathématiques.
ARNULF.....	T	Optique appliquée.	GELOSO.....		Chimie (S.P.C.N.).
M. MORAND.....	T	Physique.	SOULAIRAC.....	T	Psychophysiologie.
SOLEILLET.....	T	Physique.	ULRICH.....	T	Physiologie végétale.
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	MARÉCHAL.....	T	Optique théorique et appliquée.
DANJON.....	T	Astronomie.	KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
LROMAGEOT.....	T	Chimie Biologique.	CHADEFAUD.....		Botanique.
LAPORTE.....	T	Physique générale et Radioactivité.	DESTRIAU.....		Physique (M.C.P.).
			M ^{lle} Le BRETON....		Physiologie générale.
			SALEM.....		Mathémat. générales.
			ESCLANGON.....	T	Physique (P.C.B.).
			LELONG.....	T	Mathématiques générales.

Secrétaire.... Ch. MONIER.



A MON MAITRE,

Monsieur ANDRÉ CHRÉTIEN,

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

A MES PARENTS,

A MA FEMME.

INTRODUCTION

Le monocarbure de tungstène est un des plus importants des carbures métalliques de haute dureté. Il est utilisé seul et le plus souvent en mixtes avec le carbure de titane, ou le carbure de tantale, et le cobalt surtout. Sa préparation industrielle nécessite une succession de plusieurs opérations d'une conduite délicate : préparation de l'anhydride tungstique pur à partir du Wolfram, minéral de tungstène — réduction de cet anhydride — carburation du tungstène métallique.

Le présent travail apporte une nouvelle méthode d'élaboration du monocarbure CW par réduction directe du Wolfram : elle est simple, rapide et facile à conduire. Les conditions d'élaboration du monocarbure CW d'une manière efficace sont précisées dans la première partie.

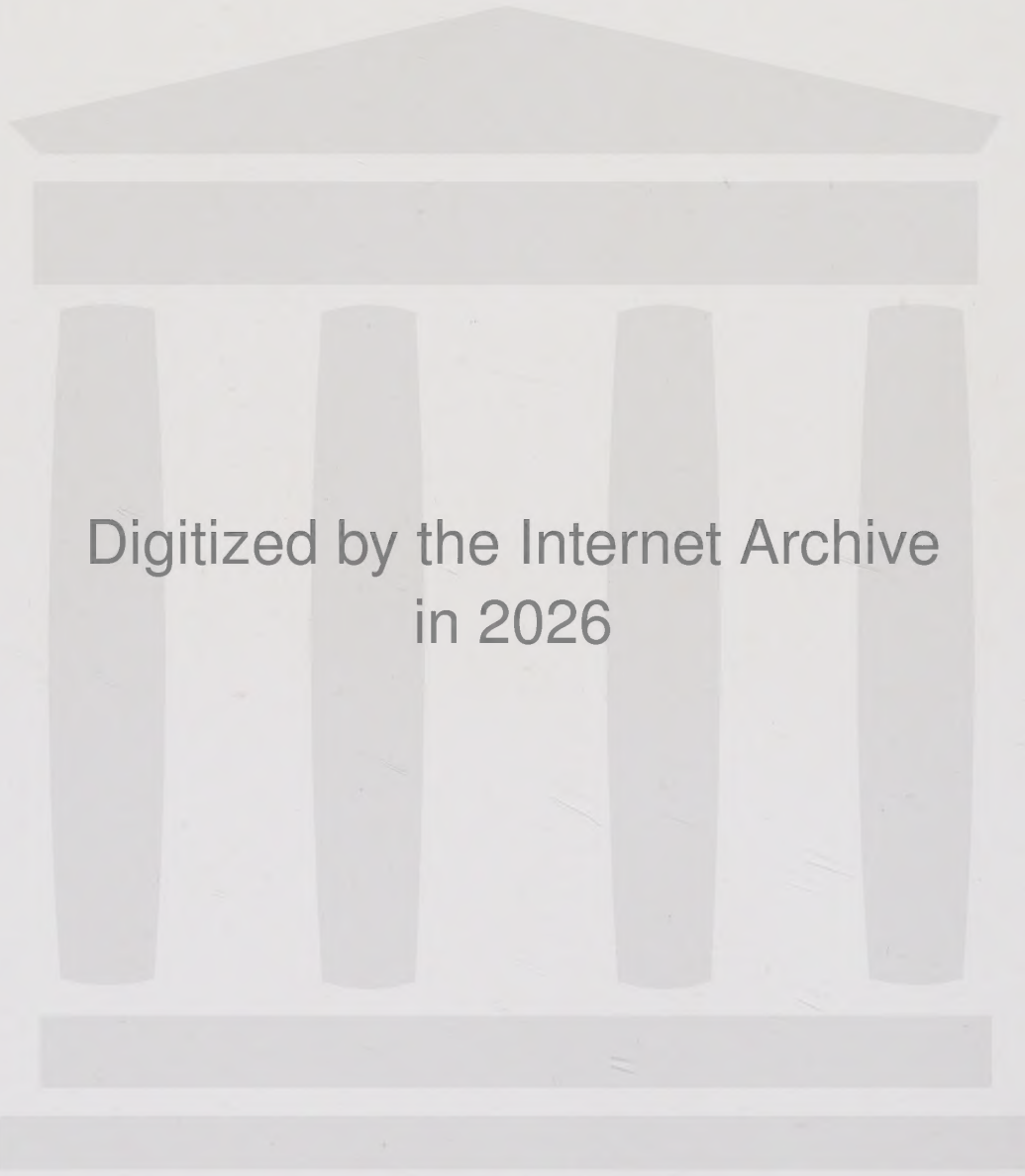
La seconde partie est une contribution à la connaissance de la chimie du monocarbure de tungstène. Elle révèle le caractère réducteur de ce composé et en fait l'application à la réduction du bioxyde de manganèse et du sesquioxyde de fer.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de la Sorbonne sous la direction de M. le Professeur André CHRÉTIEN. Je suis heureux de pouvoir exprimer à mon Maître ma profonde reconnaissance pour la sollicitude toute paternelle qu'il n'a cessé de me témoigner depuis que j'ai pris place dans cette véritable famille qui forme son équipe. J'ai beaucoup apprécié l'esprit de franche camaraderie qui y règne et remercie tous ceux, au laboratoire et à l'atelier, qui m'ont apporté leur aide.

Je dois une mention toute spéciale à William FREUNDLICH, Chargé de Recherches, qui a suivi mon travail de très près, sans ménager son temps, et m'a largement fait profiter de son expérience.

Je prie MM. Paul JOB et Jacques BÉNARD, Professeurs à la Faculté des Sciences de Paris, de bien vouloir agréer l'expression de ma reconnaissance pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de faire partie de mon jury de Thèse.

J'exprime enfin ma gratitude au Centre National de la Recherche Scientifique auquel j'appartiens depuis quatre ans comme stagiaire puis comme Attaché de Recherches.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552212_0055

PREMIÈRE PARTIE

Étude de la réduction du Wolfram.

CHAPITRE PREMIER

TECHNIQUE ET ANALYSE

a) Appareillage.

Les traitements thermiques sont effectués dans un creuset chauffé dans un four électrique réglé par un réducteur de tension. Le creuset cylindrique, d'une capacité de 100 cm³ est en graphite, matière qui résiste parfaitement à l'action des éléments du minerai dans les conditions du travail.

Le four électrique à résistance cylindrique de graphite est du type Chaudron-Garvin (Culmann constructeur). Il est d'une utilisation très commode du fait de son bon refroidissement par eau permettant d'avoir l'extérieur toujours froid, ainsi que de l'extracteur qui permet une sortie aisée des creusets. La température est réglée par la tension d'alimentation du four qu'elle suit très rapidement.

La température est repérée par un pyromètre optique de Ribaud, monochromatique, à disparition de filament, avec visée du mélange en réaction. Une correction déterminée par étalonnage doit être apportée aux lectures; elle est de l'ordre de 10° à 30°, entre 1 000° et 1 700°.

b) Mode opératoire.

Le minerai utilisé est un Wolfram du Pérou, tungstate de manganèse et de fer, dont la composition est la suivante:

WO₃ 72,5 % — MnO 22 % — Fe₂O₃ 2,4 % — SiO₂ 2,6 %
— CaO et MgO 0,5 %.

Un mélange homogène de ce minerai et de carbone

végétal RP, légèrement tassé dans le creuset est porté à la température choisie, maintenue un temps donné. Sa vitesse de chauffe ainsi que celle de refroidissement sont toujours les mêmes. La température de 1 400° est atteinte en une heure environ. Le refroidissement normal du four permet de passer en 4 à 5 mn de 1 500° à 1 000° et de revenir à 100° en une vingtaine de minutes.

On obtient au refroidissement une masse dure, compacte, craquelée et dense, non adhérente aux parois du creuset.

c) Méthodes d'analyses.

1° Analyse chimique.

Tungstène, Manganèse et Fer.

Le minerai est attaqué par l'acide chlorhydrique de densité 1,17 à 80-90°; cette température permet une attaque complète en évitant la précipitation de l'anhydride tungstique, WO₃, qui protégerait le minerai par enrobage.

La précipitation de l'anhydride tungstique se fait ensuite à l'ébullition par addition d'acide nitrique de densité 1,38 (1).

Dans le cas des produits de réduction, après oxydation préalable à 700-800°, l'attaque à l'acide chlorhydrique concentré se fait directement en présence de l'acide nitrique. Dans tous les cas, l'anhydride tungstique insoluble en milieu acide est recueilli et calciné à environ 800°. La silice en est séparée par traitement à l'acide fluorhydrique. Manganèse et fer sont dosés gravimétriquement à l'état de Mn₂O₄ et Fe₂O₃ après précipitation par l'ammoniaque et calcination.

Dosage du carbone.

Il est effectué au moyen de l'appareil Guillemot-Hermann par combustion dans l'oxygène et absorption de l'anhydride carbonique formé dans un barboteur rempli d'une solution appropriée. Son installation comprend: une source

d'oxygène: un bloc purificateur avec chaux sodée et acide sulfurique; un four électrique à tube de porcelaine où est mise la nacelle contenant l'échantillon à brûler; un tube barométrique relié au mesureur et l'appareillage à dosage de CO₂ proprement dit composé d'un mesureur et d'un barboteur à potasse.

Un échantillon de poids connu est brûlé au four électrique dans un courant d'oxygène épuré. L'anhydride carbonique mélangé à l'oxygène, est reçu dans le mesureur rempli d'eau acidulée. Le mélange gazeux est refoulé dans le barboteur à potasse en solution (400 g/l) où est absorbé l'anhydride carbonique.

Le gaz résiduaire est ramené dans le mesureur. La différence de volume, correspondant au CO₂ absorbé se lit sur une réglette graduée en cm³. La correction de température et de pression est faite. La précision est de l'ordre de 1 à 2 %. Quelques précautions sont toutefois nécessaires: il faut régler le débit de l'oxygène de façon à ce que le mesureur ne soit rempli qu'au deux-tiers environ lorsque la combustion du carbone prend fin, afin de pouvoir assurer le balayage du four et des canalisations par un courant d'oxygène rapide.

2° Analyse radiocristallographique.

Connaissant les constituants mis en jeu, l'analyse radiocristallographique permet de préciser la nature chimique des composés et d'expliquer certaines particularités rencontrées au cours de ce travail. Cette analyse est basée sur l'identification des diagrammes. On recherche successivement dans le spectre expérimental les raies des corps dont on suppose la formation. Dans le cas d'un mélange, les diagrammes caractéristiques de chacun des corps purs se conservent, sauf s'il y a solution solide homogène, dans quel cas un seul corps garde son individualité. La présence de raies nouvelles, si faibles soient-elles, révèle l'existence d'un corps nouveau.

Les diagrammes sont effectués avec le montage Seeman-Bohlin, par transmission avec monochromateur Guinier (lame plane courbée) sur tube Beaudoin, avec anticathode de cuivre. Le grand nombre de raies voisines des diagrammes obtenus nous a fait préférer ce montage à celui de Debye-Scherrer. En effet, les raies sont ainsi plus écartées, plus fines, et le rayonnement CuK β est éliminé.

L'étalonnage de la chambre a été fait à l'aide de chlorure de sodium, cube à faces centrées dont $a = 5,68 \text{ \AA}$.

Connaissant la distance entre deux raies symétriques dans le diagramme expérimental on a l'angle de Bragg $\theta = l \text{ K}$; on peut alors en déduire la distance interréticulaire d d'après la formule de Bragg :

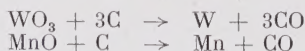
$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

CHAPITRE II

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

a) Allure de la réduction.

La réduction de Wolfram par le carbone produit un dégagement gazeux d'oxyde de carbone dû à plusieurs sources; deux réactions dominent:



La pression qui en résulte suit fidèlement la réduction et l'accompagne dans l'échelle des températures.

La figure 1 indique que la réduction commence peu avant 800°, se poursuit régulièrement jusqu'à 1 300° puis se ralentit pour reprendre au-dessus de 1 400°. La perte de

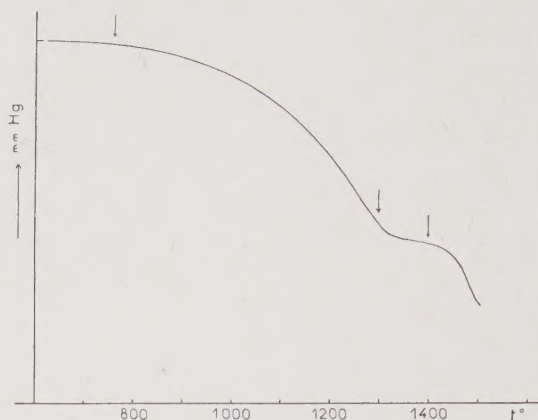


Fig. 1.

poids en fonction de la température, (fig. 2), confirme le résultat précédent et indique que la réaction se fait en deux stades: le premier, qui est terminé dès 1 300°, le second ne l'étant qu'au-dessus de 1 500°.

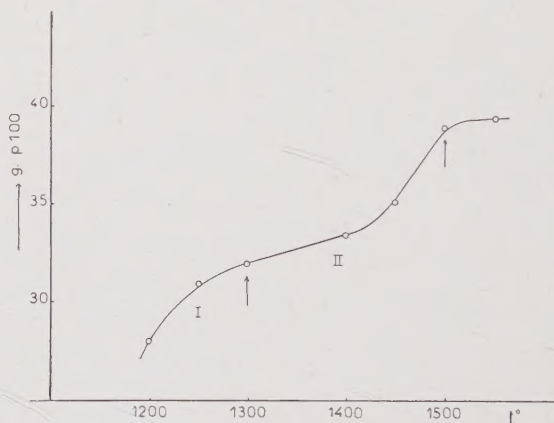


Fig. 2.

L'analyse radiocristallographique montre qu'à 1 300° la réduction de l'oxyde WO₃ est totale, mais que l'oxyde de manganèse MnO subsiste, la réduction de ce dernier n'est terminée qu'au-dessus de 1 500°.

TABLEAU I.

N°	t°	t	Rapport $\frac{\text{C}}{\text{minéral}}$	Phases
1	1 300	1 h	20/100	CW TF MnO f CW ₂ f
2	1 550	1 h	20/100	CW TF — CW ₂ f

b) Analyse quantitative.

Le produit de réduction laisse un insoluble après ébullition prolongée dans l'acide chlorhydrique dilué: c'est

un mélange des carbures CW et CW₂ avec la silice du minerai. La quasi totalité du monocarbure CW reste insoluble après traitement par l'eau régale fluorhydrique (1 partie d'acide nitrique à 40° Bé et 4 parties d'acide fluorhydrique à 40 %) alors que l'hémicarbure CW₂ et la silice s'y dissolvent totalement.

Cette différenciation permet de suivre quantitativement la carburation du tungstène et d'en distinguer les étapes.

1° Traitement par l'acide chlorhydrique dilué.

Le produit broyé finement et passé au tamis 120 est traité à l'ébullition par l'acide chlorhydrique à 50 g/l, pendant 2 h.

Les titres en tungstène, manganèse, carbone et silice sont déterminés dans l'insoluble : les tableaux ci-dessous rassemblent les résultats (les titres sont rapportés à 100 g minerai).

TABLEAU A.

$$\text{Rapport } \frac{C}{\text{minerai}} = \frac{15}{100}.$$

t°	Insoluble dans ClH	Mn dans l'insoluble	C total combiné
1 200°	60,5 g	—	2,40 g
1 250°	61 g	—	2,60 g
1 300°	61,75 g	—	2,75 g
1 400°	62 g	traces	2,95 g
1 450°	63,5 g	1,30 g	3 g
1 500°	69,5 g	7,5 g	3,35 g
1 550°	69 g	7 g	3,55 g

TABLEAU B.

$$\text{Rapport } \frac{C}{\text{minerai}} = \frac{20}{100}.$$

t°	Insoluble dans ClH	Mn dans l'insoluble	C total combiné
1 200°	61 g	—	2,60 g
—	—	—	—
1 300°	63 g	—	3,48 g
1 400°	63,25 g	traces	3,53 g
—	—	—	—
1 500°	64,5 g	1,40 g	3,69 g
1 550°	65 g	1,55 g	3,74 g

L'insoluble augmente jusqu'à 1 300°, ne varie pas entre 1 300° et 1 400°, puis augmente à nouveau pour se fixer au delà de 1 500°. L'augmentation de la quantité d'insoluble entre 1 400° et 1 500° est d'autant plus marquée que le rapport $\frac{C}{\text{minerai}}$ est plus faible.

Le tungstène de l'insoluble reste fixe dans tout l'intervalle de température indiqué; il représente la totalité du tungstène du minerai.

Par contre, le manganèse absent dans l'insoluble jusqu'à 1 400°, y apparaît au-dessus, en quantité croissante avec la température. Ainsi, à partir d'un mélange réactionnel dont le rapport $\frac{C}{\text{minerai}} = \frac{15}{100}$ on obtient un insoluble dans lequel le titre en manganèse varie de 1 à 6 lorsque

l'on passe de 1 450° à 1 500°, cela représente presque 50 % du manganèse du minerai pour cette dernière température. Si le rapport $\frac{C}{\text{minerai}}$ passe à $\frac{20}{100}$, la quantité

de manganèse dans l'insoluble devient cinq fois moindre. La quantité de carbone augmente toujours avec la température.

La silice est retrouvée en totalité dans l'insoluble.

L'augmentation de la quantité d'insoluble au-dessus de 1 450°, résultant de l'élévation de la quantité de manganèse et de carbone, est liée à une réaction secondaire, étudiée plus loin, d'autant plus accentuée que le rapport $\frac{C}{\text{minerai}}$ est plus faible. D'après l'analyse radiocristallographique (mélange chauffé à 1 400°), l'insoluble à l'attaque

chlorhydrique est un mélange des deux carbures de tungstène CW et CW₂, en proportions variables avec le rapport $\frac{C}{\text{minerai}}$.

La quantité de monocarbure CW varie dans le même sens que ce dernier rapport (tableau 2, n° 3 et 4).

Signalons que l'on trouve aussi dans cet insoluble de faibles quantités de carbures doubles de tungstène et de fer dont la nature et les modes de formation seront étudiés plus loin (carbure du type CW₃Fe₃ et phase non identifiée marquée « α »).

Au-dessus de 1 450°, et seulement pour un rapport $\frac{C}{\text{minerai}}$ à $\frac{20}{100}$ inférieur, la proportion de carbure de tungstène CW diminue fortement en faveur de celle de l'hémicarbure CW₂; ce phénomène est d'autant plus accentué que le rapport $\frac{C}{\text{minerai}}$ diminue d'avantage et que la température s'élève (tableau II, n° 5).

TABLEAU II.

N°	t°	t	Rapport $\frac{C}{\text{minerai}}$	Phases
3	1 400°	1 h	15/100	CW TF CW ₂ TF type CW ₃ Fe ₃ f
4	1 400°	1 h	20/100	CW TF CW ₂ m type CW ₃ Fe ₃ f
5	1 550°	1 h	15/100	CW m CW ₂ TF

2° Traitement par l'eau régale fluorhydrique.

Le rendement de la formation du monocarbure CW peut être déterminé par attaque sélective du produit de réduction dans l'eau régale fluorhydrique. La méthode est basée sur la différence de solubilité entre le monocarbure CW et les autres constituants du mélange. Elle n'est cependant valable que dans certaines conditions bien déterminées indiquées ci-dessous.

Le monocarbure CW est totalement inerte dans l'eau régale fluorhydrique, RUFF et WUNSCH (2).

Nous avons cependant constaté que le monocarbure CW est attaqué par cet agent; mais la vitesse de l'attaque dépend de plusieurs facteurs, traitement préalable et conditions d'attaque notamment. Une étude préliminaire précise ici le phénomène.

Le monocarbure CW, broyé et passé au tamis 120 est traité à 20° C par un mélange composé d'une partie d'acide nitrique de densité 1,384 et de 4 parties d'acide fluorhydrique de densité 1,128, dans un récipient en polyéthylène, avec agitation mécanique continue.

Voici les résultats :

La solubilisation de CW varie avec la température

d'élaboration de ce carbure (fig. 3, courbes *a* (1 400°) et *b* (1 550°)). Ainsi une attaque, de 10 h solubilise de 7 % à 24 % du monocarbure aux températures de formation respectives de 1 550° et 1 400°.

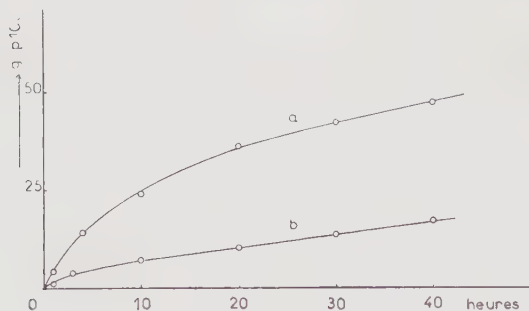


Fig. 3.

Pour les échantillons élaborés à la même température la solubilisation varie lentement en fonction de la durée de l'attaque. Ainsi, pour un carbure préparé à 1 400° (fig. 3, *a*) elle atteint 47 % au bout de 40 h. Mais pour des durées très courtes elle est négligeable et ne devient appréciable que pour des temps supérieurs à une heure; elle est alors de 4 % environ. Étant donné que les autres constituants, et notamment l'hémicarbone CW₂, sont très rapidement attaqués par le mélange nitrique-fluorhydrique, notre méthode de détermination du rendement en CW reste valable à quelques pour cent près.

Cette étude préalable indique que la séparation pratiquement quantitative des deux carbures de tungstène est réalisée aux conditions suivantes :

1° Utiliser des acides concentrés pour le mélange nitrique-fluorhydrique, respectivement de densités 1,384 et 1,128.

2° Limiter à 20 g pour 100 cm³ de l'agent acide la masse traitée.

3° Fixer à 30 mn la durée de l'attaque.

Le rendement en monocarbure CW, déduit de l'insoluble à l'attaque nitrique-fluorhydrique, donne un critère très satisfaisant de l'évolution de la réaction.

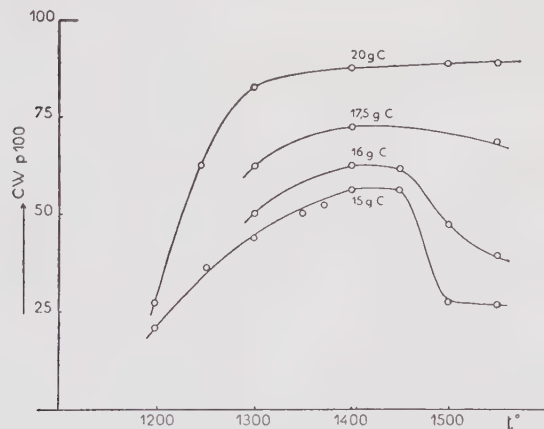


Fig. 4.

Les facteurs dont le rendement dépend essentiellement sont la température à laquelle est portée la masse en réaction, et la proportion de carbone mis en jeu.

Des conclusions nettes quant aux modalités de réduction du Wolfram par le charbon sont alors formulées.

1° Le rendement en monocarbure CW s'élève toujours avec la température jusqu'à une limite atteinte à 1 400°. Cette limite se maintient au delà de cette température si

le carbone est en proportion suffisante; sinon, le rendement maximum en monocarbure CW s'abaisse notablement et rapidement. Ainsi, pour un rapport $\frac{C}{\text{minerai}} = \frac{15}{100}$, le rendement en CW tombe de 56 % à 25 % quand la température passe de 1 400° à 1 550°; par contre, si ce rapport est égal à $\frac{20}{100}$, le rendement reste à peu près constant de 1 400° à 1 550° (fig. 4).

2° A chaque température le rendement en monocarbure CW varie notablement avec la proportion de carbone. Il s'élève puis s'abaisse lorsque cette proportion augmente. Un optimum en carbone se révèle, qui est sensiblement fixe quelle que soit la température: il est de 20 g de carbone pour 100 g de minerai (fig. 5).

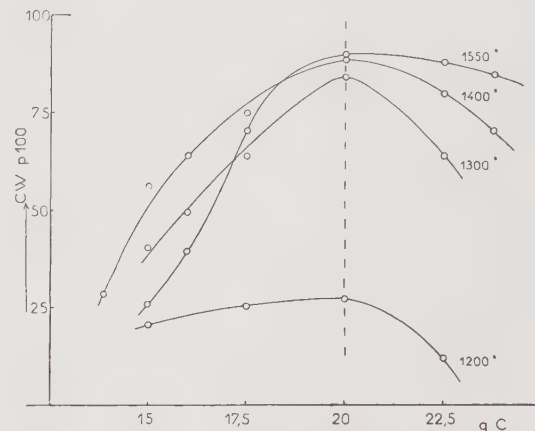


Fig. 5.

Le rendement en monocarbure CW s'élève fortement pour l'optimum de carbone entre 1 200° et 1 300°, puis sa variation est de plus en plus faible à mesure que la température augmente. A 1 400° le rendement en monocarbure de tungstène est de 88 %; il reste ensuite pratiquement constant.

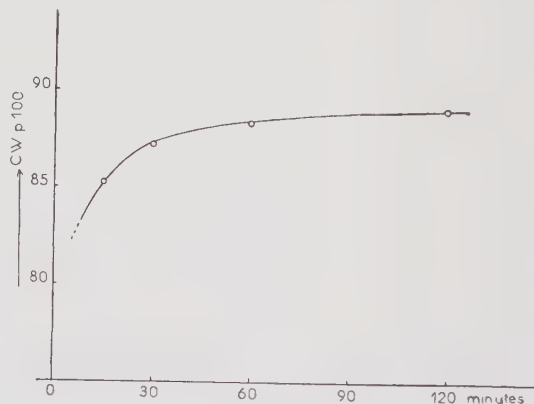


Fig. 6.

3° A 1 400°, le rendement en monocarbure CW varie en fonction de la durée de chauffe pour la quantité optimale de carbone (fig. 6). Il s'élève très rapidement, atteint déjà 80 % à 1 400°, progresse jusqu'à 88 % après une heure et ne varie pratiquement plus ensuite :

La chute du rendement en monocarbure à partir de 1 450°, d'autant plus accentuée que la quantité de carbone est plus déficiente, s'accompagne d'une élévation de la teneur en hémicarbone CW₂; les spectres de rayons X le montrent nettement (tableau 2, n° 3 et 5).

L'insoluble laissé par l'attaque chlorhydrique contient

du manganèse si la température de traitement dépasse 1 450° (tableaux A et B).

La proportion de carbone combiné, dans cet insoluble s'élève sensiblement au-dessus de cette même température (tableaux A et B).

Les faits cohérents permettent de comprendre ces phénomènes. Il s'agit d'une action secondaire par laquelle le monocarbure de tungstène réduit l'oxyde de manganèse en se transformant en hémicarbure CW_2 . Le phénomène correspondant sera étudié dans la seconde partie de ce travail. A cause de ce phénomène la proportion de carbone à mettre en œuvre doit être supérieure à celle qui suffirait pour assurer la réduction du Wolfram et la carburation du tungstène.

CONCLUSIONS

Nous avons réussi à extraire le tungstène à l'état de monocarbure CW par chauffage de son minerai usuel, le Wolfram, avec du carbone, suivi d'un traitement à l'eau régale fluorhydrique.

Cette méthode est remarquable parce que simple, rapide et facile à conduire.

Les conditions optima sont :

traitement d'un mélange de carbone et de minerai dans le rapport $\frac{20}{100}$ à 1 400°, pendant une heure.

Le monocarbure de tungstène C est ainsi susceptible d'être obtenu très pur comme le montre l'analyse chimique. Le titre trouvé pour le carbone et pour le tungstène correspond bien à la formule CW : soit 0,0660 pour le rapport $\frac{C}{W}$ au lieu de 0,0652, valeur théorique. Manganèse et fer sont pratiquement absents; Silice et carbone libre ne comptent chacun que pour 0,2 % au plus.

Enfin, ces résultats sont confirmés par l'analyse radio-cristallographique, ce corps donnant un très bon spectre aux rayons X.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Albert MEURICE, *Analyse quantitative des matières minérales*, (Dunod).
- (2) Ruff und WUNSCH, *Z. Anorg. Chem.*, 1914, 85, 292.

DEUXIÈME PARTIE

Étude sur les réactions entre le monocarbure de tungstène et le bioxyde de manganèse ou le sesquioxyde de fer.

L'étude sur la préparation directe du monocarbure CW à partir du Wolfram nous a montré qu'il existe un optimum en carbone, supérieur à la quantité théorique nécessaire.

A partir de 1 450°, le rendement en monocarbure s'abaisse, et cela d'autant plus que la quantité de carbone est plus faible. Corrélativement le rapport $\frac{\text{carbone}}{\text{tungstène}}$ augmente, ainsi que la teneur en hémicarbure CW_2 . Les faits impliquent l'existence de réactions secondaires entre les oxydes métalliques constituants du minerai et le monocarbure CW. Il était tout indiqué de reprendre en détails l'étude des réactions entre le monocarbure CW et les oxydes présents dans le Wolfram : nous nous sommes limités au bioxyde de manganèse MnO_2 et au sesquioxyde de fer Fe_2O_3 .

L'étude des réactions qui interviennent et la détermination de la nature des corps formés avaient pour but d'expliquer le mécanisme de la réduction du Wolfram et ses conséquences pour la préparation du monocarbure CW. D'autre part ce travail a permis de contribuer à la connaissance d'importantes propriétés chimiques du monocarbure CW ignorées jusqu'alors.

CHAPITRE PREMIER

APPAREILLAGE ET MODE OPÉRATOIRE

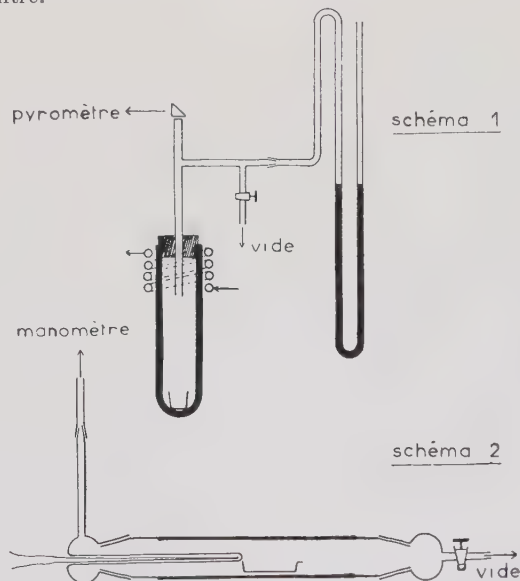
Les expériences utilisent le monocarbure CW préparé suivant la technique décrite dans la première partie. Le bioxyde de manganèse MnO_2 et le sesquioxyde de fer Fe_2O_3 sont des produits purs pour analyses » RP ».

La nacelle contenant le mélange homogène de monocarbure de tungstène et d'oxyde métallique est chauffée dans un four électrique à résistance de graphite. Jusqu'à 1 450° les essais utilisent une nacelle en platine et un four horizontal avec un réfractaire en « Pythagoras ». Au-dessus, jusqu'à 1 600°, ils utilisent un creuset en alumine frittée et un four vertical, avec réfractaire de la même matière.

Les températures sont lues dans le premier cas au moyen

d'un couple Pt/Pt Rhodium; et dans le second cas par pyromètre optique.

Le tube laboratoire est relié à une colonne manométrique et à la pompe à vide suivant les schémas indiqués ci-contre.



La vitesse de chauffe varie entre 300° et 400° à l'heure. Après avoir fait le vide on élève la température et on suit les variations de la pression : son augmentation résulte de la formation d'oxyde de carbone au cours de la réduction. Après avoir atteint la température de travail, on refroidit sous vide.

L'allure des courbes décèle le début de la réduction et ses modalités successives.

L'analyse quantitative par voie chimique et l'analyse radiocristallographique précisent, ici encore, les phénomènes.

CHAPITRE II

RÉDUCTION DU BIOXYDE DE MANGANÈSE PAR LE MONOCARBURE DE TUNGSTÈNE

a) Allure de la réduction.

La courbe *a* de la figure 7 représente la variation en fonction de la température, de la pression résultant de l'action du monocarbure CW sur le bioxyde MnO_2 .

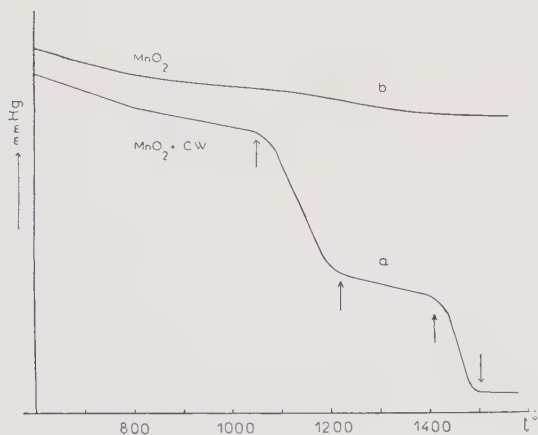


Fig. 7.

Lente jusque vers 1 050°, la réduction augmente brusquement au-dessus, se ralentit peu après 1 200° jusque vers 1 400°, puis reprend pour se fixer dès 1 500°.

La courbe *b* représente la variation de la pression dans le cas du bioxyde de manganèse seul: la pression augmente faiblement dans tout le domaine de température utilisé, d'une façon pratiquement linéaire.

La perte de poids lors du traitement thermique (fig. 8, courbe *a*), faible jusqu'à 1 000° augmente au-dessus, se ralentit entre 1 200° et 1 400°, puis reprend et croît régulièrement. La courbe des variations de poids a donc une allure qui correspond à celle des variations de pression, jusqu'à 1 500°.

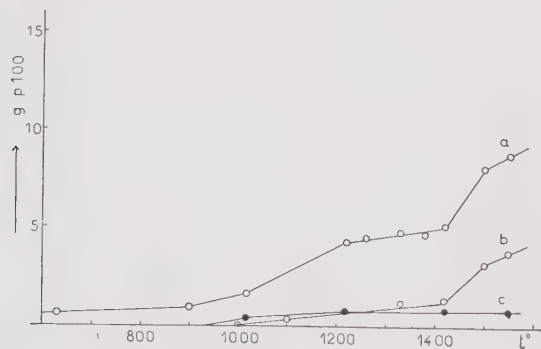


Fig. 8.

Dans les deux cas, les changements d'allures se font aux mêmes températures.

La perte de poids au-dessus de 1 500°, ne pouvant être due à la formation d'un produit gazeux, dans les condi-

tions normales, ne peut provenir que de la volatilisation de l'un des éléments solides du mélange. En effet, la courbe *b* de la figure 8, qui représente la perte en manganèse dans le mélange traité indique une déficience notable de cet élément au-dessus de 1 400°. Il est dû à sa volatilisation, phénomène déjà signalé par différents auteurs (3, 4, 5).

La perte en tungstène, courbe *c*, figure 8, n'est observée qu'au-dessus de 1 000°, et en très faible quantité. Elle est due à la volatilisation de l'anhydride tungstique provenant de l'oxydation du monocarbure CW par l'oxygène provenant de la pyrolyse du bioxyde de manganèse (fig. 7, courbe *b*).

L'action du monocarbure CW sur le bioxyde MnO_2 se fait donc en deux étapes.

b) Analyse quantitative.

La réduction du bioxyde MnO_2 se fait au détriment du monocarbure CW, avec formation de l'hémicarbure CW_2 , suivant la réaction globale



L'attaque par l'eau régale fluorhydrique laisse comme insoluble la quasi totalité du monocarbure CW restant alors que tous les autres constituants sont dissous. Cette propriété permet de suivre quantitativement la réduction.

La figure 9 représente la courbe de variation du rapport $\frac{CW \text{ initial} - CW \text{ transformé}}{CW \text{ initial}}$ du monocarbure CW restant

après l'attaque par l'eau régale fluorhydrique au monocarbure initial. Ce rapport suffit pour déterminer l'état final du système.

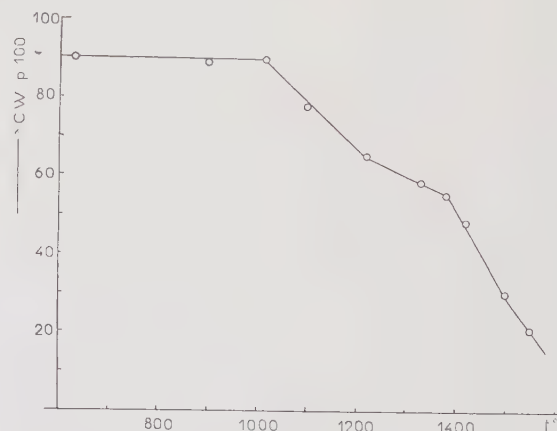


Fig. 9.

La proportion du monocarbure CW reste pratiquement inchangée jusqu'à 1 000°; puis elle diminue vite jusqu'à 1 200°. La variation ralentie de 1 200° à 1 300° reprend au delà et se poursuit dans tout l'intervalle de température utilisé pour cette expérience.

La réduction commence donc au-dessus de 1 000°; son ralentissement entre 1 200° et 1 350° montre qu'elle se fait en deux étapes. Cela confirme les indications précédentes (7-a et 8-a). A partir de 1 500° la transformation du monocarbure se poursuit sans s'accompagner de dégagement gazeux (7-a).

La variation du titre en carbone, représentée par la figure 10, confirme encore que la réduction débute effectivement au-dessus de 1 000°. La quantité de carbone trouvée entre 1 200° et 1 400° à la fin de la première

étape de réduction correspond à la formation du monoxyde MnO suivant la réaction :

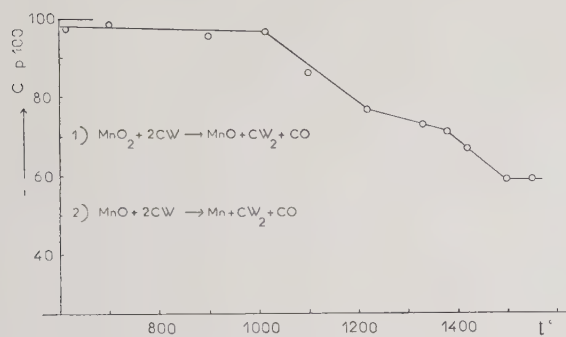


Fig. 10.

Le carbone trouvé à 1 550°, après la deuxième étape de réduction correspond à la réduction du monoxyde MnO, en manganèse :



La proportion de carbone ne varie pratiquement plus à partir de 1 500°.

Cela concorde avec la fixité de la pression observée (fig. 7-a) à cette température.

Puisque le produit obtenu continue à s'enrichir en hémicarburé CW₂ au delà de 1 500° on peut supposer qu'à partir de cette température intervient une décarburation du monocarbure CW par le manganèse métal, avec formation de carbure de manganèse, Mn₃C peut être



c) Analyse radiocristallographique.

Cette analyse est faite sur des échantillons en fonction de la température de l'expérience, entre 600° et 1 600°.

Il résulte des diagrammes de Rayons X que le monocarbure CW se manifeste comme phase principale jusqu'à 1 200°.

A 630° (tableau III, n° 6) l'oxyde MnO apparaît à côté de la phase MnO₂, mais en très faibles quantités.

A 1 015° (tableau III, n° 7) on constate la présence de raies correspondant aux divers oxydes de manganèse intermédiaires, indéterminées, ainsi qu'une faible quantité de MnO.

Remarquons qu'apparaissent également des raies dues à W₄O₁₁ : ainsi qu'on l'a déjà vu, cela provient d'une faible oxydation du monocarbure CW par l'oxygène libéré lors de la pyrolyse du bioxyde MnO₂. Un léger dépôt dans la partie froide du tube s'observe d'ailleurs à cette température ; il est dû à la volatilisation en faible quantité de l'anhydride tungstique WO₃ formé. Cela explique la légère perte déjà signalée (8-c).

A 1 420° (tableau III, n° 9) on trouve seulement des raies fortes de trois phases

CW, CW₂, MnO.

A 1 560° (tableau III, n° 11), l'hémicarburé CW₂ est devenu la phase principale à côté du monocarbure CW. L'oxyde MnO subsiste encore sur le diagramme, mais en très faible quantité.

Les diagrammes 7, 9, 11, sont reproduits ci-contre.

Les études chimiques et physiques révèlent donc nettement que la réduction du bioxyde de manganèse par le monocarbure de tungstène se fait en deux étapes, suivant les réactions :



Le fait que la proportion d'hémicarburé CW₂ continue à augmenter à partir de 1 500°, sans que l'on observe un dégagement gazeux, ni un défaut de carbone, révèle un phénomène plus complexe, qui résulte probablement de plusieurs réactions possibles. Ce phénomène est d'autant plus marqué qu'à partir de la même température les diagrammes de Rayons X n'indiquent plus la présence du manganèse qu'à l'état de très faibles quantités de monoxyde MnO. Et cela bien que la moitié du manganèse mis en jeu soit encore présente d'après l'analyse chimique. Cela est probablement dû à des réactions entre les corps présents : manganèse, monocarbure CW et hémicarburé CW₂, oxyde de carbone.

Il est vraisemblable que le manganèse réagit avec le monocarbure CW encore présent au fur et à mesure de sa formation :



Un diagramme de Rayons X de la substance résultant de l'action directe du monocarbure CW sur le manganèse métal, ainsi que l'analyse chimique, révèlent, dès 1 200° une petite quantité d'hémicarburé CW₂ formé :

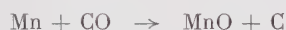
TABLEAU III.

N°	T°	Rapport CW MnO ₂	Phases					
6	630	5	CW TF	—	MnO	traces	—	MnO ₂ tf
7	1 015	5	CW TF	—	MnO	f	—	W ₄ O ₁₁ tf
8	1 130	5	CW F	CW ₂ f	MnO	f	Mn f ⁺	—
9	1 420	5	CW F ⁺	CW ₂ TF	MnO	F	—	—
10	1 500	5	CW m	CW ₂ TF	MnO	f	—	—
11	1 560	5	CW m	CW ₂ TF	MnO	tf	—	—
12	1 300	Mn chauffé en atmosphère de CO	MnO m ⁺ Mn tf					

Les raies du carbure de manganèse, Mn_3C , ne sont cependant pas observées, ce qui peut s'expliquer par l'existence de solution solide entre le carbure de manganèse et l'un ou l'autre des carbures de tungstène.

Diagramme 7			Diagramme 9			Diagramme 11		
d	i	phase	d	i	d	d	i	phase
4,83	f	—	—	—	—	—	—	—
3,76	f	W_4O_{11}	—	—	—	—	—	—
3,69	f	W_4O_{11}	—	—	—	—	—	—
2,98	m	—	—	—	—	—	—	—
2,95	m	—	—	—	—	—	—	—
2,83	F	CW	2,83	F	CW	2,81	m	CW
—	—	—	2,58	F	CW_2	2,57	F	CW_2
2,51	TF	CW	2,51	F	CW	2,49	m	CW
—	—	—	2,35	F	CW_2	2,33	F	CW_2
—	—	—	2,27	TF	CW_2	2,25	TF	CW_2
22,2	f	MnO	2,23	TF	MnO	2,23	tf	MnO
—	—	—	2,14	tf	—	—	—	—
1,88	F	CW	1,88	F	CW	1,88	m	CW
—	—	—	1,74	F	CW_2	1,72	F	CW_2
1,57	tf	MnO	1,58	F	MnO	—	—	—
—	—	—	1,49	F	CW_2	1,47	F	CW_2
1,45	m++	CW	1,46	m	CW	—	—	—
1,42	f	CW	1,42	f	CW	1,43	f	CW
1,34	f	—	1,34	F	CW_2	1,33	F	CW_2
1,29	TF	CW	1,29	TF	TF	1,27	m	CW
—	—	—	1,25	F	CW_2	1,24	m	CW_2
1,23	F	CW	1,23	F	CW	1,225	m	CW

Mais, d'autres réactions ne sont pas exclues: action de l'oxyde de carbone sur le manganèse par exemple:



signalée par GUNTZ dès 1892 (6) mais restée assez incertaine. Elle a été vérifiée par nous au moyen de l'analyse radiocristallographique (tableau III, n° 12).

par l'intermédiaire de l'oxyde MnO suivant le mécanisme.



On explique ainsi à la fois l'augmentation notable de la proportion d'hémicarbone CW_2 et les traces d'oxyde MnO manifestées à 1 550°. Les deux réactions indépendantes envisagées, de type différent, restent possibles:

Carburation directe du manganèse par le monocarbure de tungstène.

Transformation du monocarbure CW en hémicarbone CW_2 par le manganèse en présence d'oxyde de carbone.

Les résultats obtenus dans cette étude confirment et expliquent la perturbation rencontrée lors de l'étude sur la préparation directe du monocarbure CW à partir du Wolfram.

En effet, la chute du rendement en monocarbure CW à partir de 1 450°, d'autant plus accentuée que la quantité de carbone est plus déficiente, provient des réactions entre le monocarbure CW et l'oxyde de manganèse MnO.

D'où la nécessité d'un optimum de carbone supérieur à la quantité théorique calculée pour la réduction des oxydes du minerai et la carburation du tungstène en monocarbure CW.

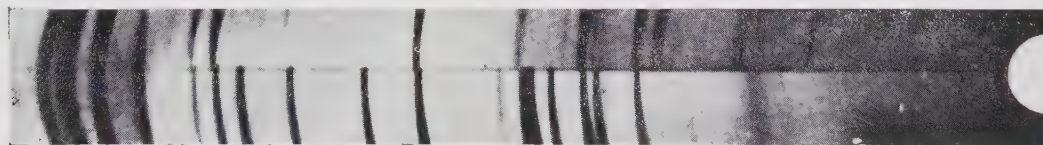
CHAPITRE III

RÉDUCTION DU SESQUIOXYDE DE FER PAR LE MONOCARBURE DE TUNGSTÈNE

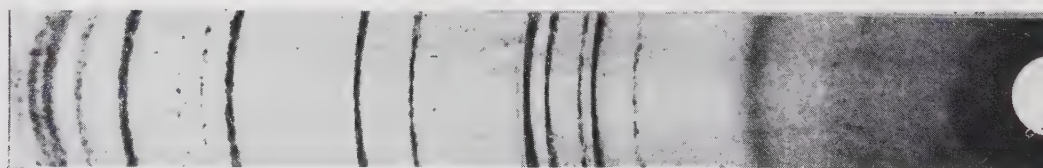
a) Allure de la réduction.

La figure 11 représente la variation de la pression créée par l'action du monocarbure CW sur le sesquioxyde Fe_2O_3 .

L'augmentation de la pression, due à la formation de l'oxyde de carbone, commence d'une manière appréciable



diag. 7



diag. 9

Fig. 11

Au fur et à mesure de sa formation, l'oxyde MnO réagit à son tour avec le monocarbure CW en excès suivant la réaction déjà écrite:



Le manganèse est ainsi régénéré: il permet la transformation du monocarbure CW en hémicarbone CW_2

dès 650°, s'accélère notablement au-dessus de 950° et se termine pratiquement vers 1 050°. L'allure de la courbe qui est très régulière ne révèle aucun stade intermédiaire. La perte de poids indiquée en fonction de la température (fig. 12) est faible jusqu'à 950°, devient importante ensuite et reste fixe au-dessus de 1 100°.

La courbe de variation de la pression, ainsi que celle de la perte de poids indiquent que la réduction du ses-

quioxyde Fe_2O_3 par le monocarbure CW est brutale entre 950° et 1050° sans manifester de stade intermédiaire.

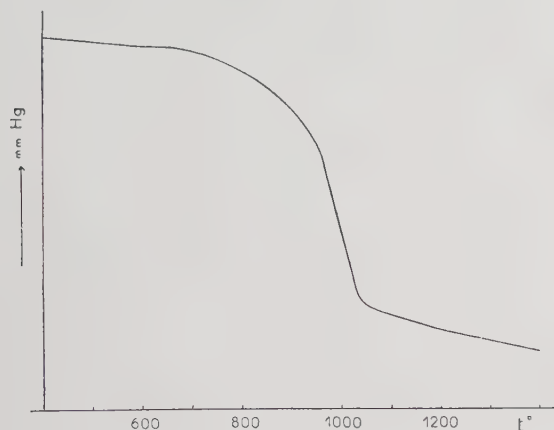


Fig. 11.

La perte totale à 1050° est légèrement plus faible que celle qui correspondrait à la réduction complète de l'oxyde Fe_2O_3 par le monocarbure CW suivant la réaction :



Elle ne représente en effet que 94 % de la perte totale théorique. La différence provient de l'action partielle de

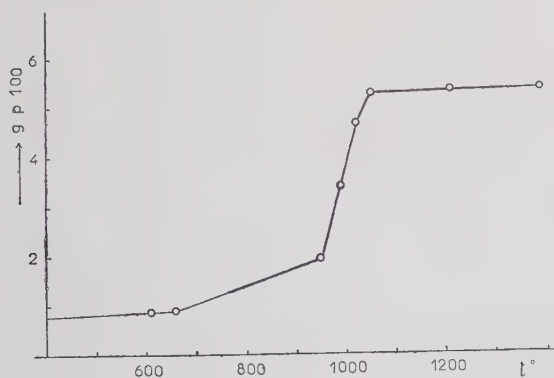
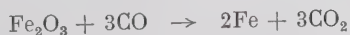


Fig. 12.

l'oxyde de carbone formé sur l'oxyde de fer Fe_2O_3 selon la réaction :



En effet, l'analyse des gaz confirme la présence d'une certaine quantité de gaz carbonique mélangé à l'oxyde de carbone, soit 13,5 %.

b) Analyse quantitative.

La courbe de la figure 13 représente la variation de la proportion de l'insoluble résultant de l'attaque par l'eau régale fluorhydrique; on sait que cet insoluble est le monocarbure CW n'ayant pas réagit. Constante jusqu'à 650° , la proportion de monocarbure CW diminue d'une façon notable à partir de 950° , puis se stabilise à nouveau

dès 1050° . L'allure de cette courbe est ici encore la même que celle des deux courbes précédentes.

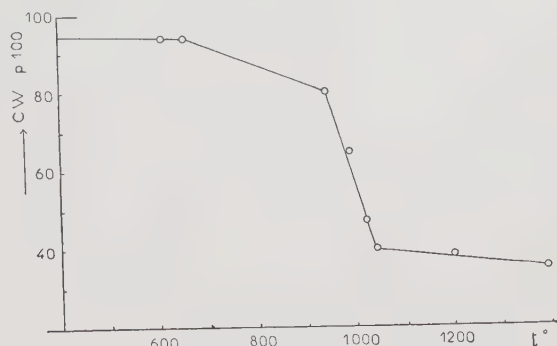
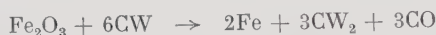


Fig. 13.

La quantité de monocarbure CW subsistant à la fin de la réaction est supérieure à la quantité théorique nécessaire pour réaliser la réduction suivant la réaction déjà écrite :



Cela est dû à la réduction partielle du sesquioxyde de fer par l'oxyde de carbone; phénomène déjà signalé.

La variation du taux de carbone, représentée par la figure 14, recoupe encore ces résultats.

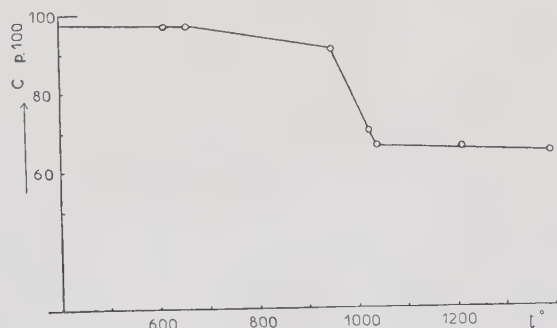


Fig. 14.

La proportion finale de carbone confirme l'action partielle de l'oxyde de carbone sur le sesquioxyde de fer: elle est en effet un peu plus grande que la quantité théorique, et la différence correspond bien à la quantité de gaz carbonique mesurée précédemment.

c) Analyse radiocristallographique.

L'analyse des produits en fonction de la température (tableau IV) confirme tous les résultats précédemment décrits; elle indique que la réduction du sesquioxyde Fe_2O_3 par le monocarbure CW commence à 650° , et devient totale au-dessus de 1000° .

En outre, au delà de cette dernière température deux faits caractéristiques se manifestent :

On ne trouve plus aucune trace, ni de l'hémicarbure CW_2 , ni du fer, libres.

Par contre, une forte quantité de tungstène libre apparaît ainsi qu'une nouvelle phase: un carbure mixte de tungstène et de fer du type $\text{W}_3\text{Fe}_3\text{C}$ (7).

A mesure que la température s'élève l'intensité des

raies de cette nouvelle phase croît; celle des raies du tungstène diminue, au contraire, alors que, parallèlement apparaissent de nouvelles raies non identifiées, désignées toutes à la fois par « α ».

venir dans l'état solide entre les divers constituants formés au cours de la réduction.

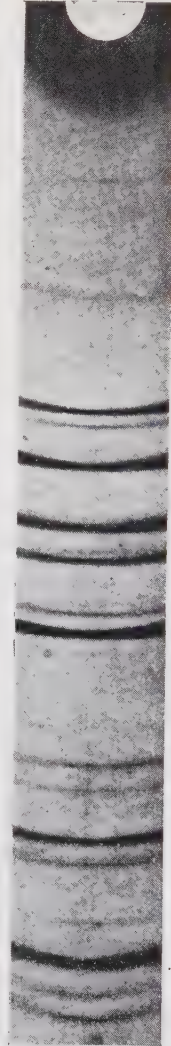
La disparition simultanée de l'hémicarbure CW_2 et du fer indique que les nouvelles phases ne peuvent que

TABLEAU IV.

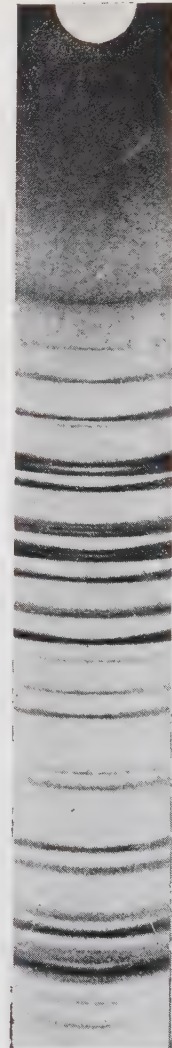
N°	T°	Rapport CW Fe_2O_3	Phases				
13	650	8	CW TF	—	Fe_3O_4 f	—	—
14	950	8	CW TTF	—	Fe m	—	—
15	1 020	8	CW TF	W F ⁺	—	W_3Fe_3C F	—
16	1 400	8	CW TF ⁺	W m ⁺	—	W_3Fe_3C TF	α TF

Les diagrammes n° 15 et 16 sont reproduits ci-contre.

Diagramme 15			Diagramme 16		
d	i	Phase	d	i	Phase
—	—	—	6,9	f	α
6,30	tf	W_3Fe_3C	6,5	f	W_3Fe_3C
3,9	tf	W_3Fe_3C	3,92	f	W_3Fe_3C
—	—	—	3,4	tf	—
—	—	—	3,11	m	α
2,82	F	CW	2,84	F	CW
2,73	f	W_3Fe_3C	2,78	f	W_3Fe_3C
—	—	—	2,56	TF	W_3Fe_3C
2,51	TF	CW	2,52	TF ⁺	CW
—	—	—	2,44	TF ⁻	α
—	—	—	2,26	m	W_3Fe_3C
2,22	F ⁺	W	2,23	m ⁺	W
—	—	—	2,17	TF ⁺⁺	α
2,12	F	W_3Fe_3C	2,13	TF ⁺⁺	W_3Fe_3C
—	—	—	2,07	F	α
—	—	—	1,97	tf	α
1,93	f	W_3Fe_3C	1,95	m	W_3Fe_3C
1,87	TF	CW	1,88	TF	CW
—	—	—	1,83	tf	α
—	—	—	1,75	f	W_3Fe_3C
—	—	—	1,69	m	α
1,57	f	W	1,58	f	W
1,53	tf	W_3Fe_3C	1,55	f	W_3Fe_3C
1,45	m	CW	1,45	F ⁻	CW
1,411	f	CW	1,42	m	CW
—	—	—	1,35	f	W_3Fe_3C
—	—	—	1,33	F ⁻	W_3Fe_3C
—	—	—	1,315	f	—
—	—	—	1,302	f	W_3Fe_3C
1,288	F	W	1,291	F ⁺	W_3Fe_3C
—	—	—	1,280	f	W
1,25	f ⁺	CW	1,256	f	CW
1,226	f ⁺	CW	1,230	f	CW



diag. 15.



diag. 16.

Les diagrammes deviennent complexes, et l'identification de la nature des produits ainsi révélés nécessiterait une étude plus détaillée. Des réactions peuvent en effet inter-

résulter de la réaction mutuelle de ces deux corps. Toutefois il n'est pas exclu qu'elles puissent aussi résulter d'autres réactions, par exemple :

— action du fer sur le monocarbure CW en excès.

— ou encore action de l'hémicarbure CW_2 ou du monocarbure CW sur la cémentite Fe_3C qui peut éventuellement se former au cours de la réduction.

En conclusion, l'étude chimique et radiocristallographique a nettement mis en évidence le caractère réducteur du monocarbure de tungstène.

Il réduit le bioxyde de manganèse aussi bien que le sesquioxyde de fer.

Dans le premier cas la réaction est totale à 1500° , dans le second cas elle l'est à 1050° .

Au-dessus de ces températures, plusieurs réactions entre les corps présents sont décelées. Le manganèse est carburé directement par le monocarbure CW et corrélativement le monocarbure CW est transformé en hémicar-

bure CW_2 par l'intermédiaire de l'oxyde MnO résultant de l'oxydation du manganèse par l'oxyde de carbone. Le fer réagit sur l'hémicarbure CW_2 et le monocarbure CW en excès, avec formation d'un carbure mixte de tungstène et de fer du type Fe_3W_3C .

BIBLIOGRAPHIE.

- (3) E. A. WRAIGHT, *Métallurgie* 1909, 5, 383.
 - (4) JORDAN *C. R.*, 1893, 116, 752.
 - (5) MOISSAN, *C. R.*, 1906, 142, 425.
 - (6) GUNTZ, *C. R.*, 1892, 114.
 - (7) WESTGREN, *Iernkontorets Annaler*, 1933, vol. 137, p. 1.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTÉ

Les nitrures métalliques.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 10 décembre 1955,
Le Doyen de la Faculté des Sciences ,
J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
JEAN SARRAILH.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.....	5
PREMIÈRE PARTIE	7
I. Technique et Analyse.....	7
II. Étude expérimentale	8
DEUXIÈME PARTIE.....	11
I. Appareillage et mode opératoire.....	11
II. Réduction de MnO_2 par CW.....	12
III. Réduction de Fe_2O_3 par CW	14

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT, CHARTRES (E.-ET-L.) FRANCE (1956).

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT, CHARTRES (E.-ET-L.) FRANCE (1956).
